

PAT-NO: JP357183331A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57183331 A  
TITLE: MANUFACTURING OF TRANSPARENT GLASS  
PREFORM  
PUBN-DATE: November 11, 1982

INVENTOR- INFORMATION:

NAME  
SENDA, KAZUNORI  
KYODO, TSUNEHISA  
KUWABARA, TORU  
TANAKA, GOTARO  
WATANABE, MINORU

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>	N/A
SUMITOMO ELECTRIC IND LTD	N/A

APPL-NO: JP56066835

APPL-DATE: May 6, 1981

INT-CL (IPC): C03B037/00, C03B020/00, G02B005/14

US-CL-CURRENT: 65/414, 65/426

ABSTRACT:

PURPOSE: To manufacture a transparent glass preform having desired refractive index distribution, by reducing and evaporating a part of dopant added to fine glass particles to be sintered to a transparent glass, thereby controlling the concentration distribution of the dopant.

CONSTITUTION:  $\text{SiCl}_{4}$ ,  $\text{O}_{2}$  and

H<sub>2</sub> which are raw materials of glass, and GeCl<sub>4</sub> which is a dopant to change the refractive index of the glass, are supplied through the burner 4 placed below the supporting rod 2 suspended in the vessel 1. Fine particles of SiO<sub>2</sub> glass are produced by the hydrolytic reaction with an oxyhydrogen flame, and deposited to the supporting rod 2. The deposition of the particles to the rod is carried out while rotating and vertically oscillating the supporting rod 2, to obtain a glass soot 5 containing GeO<sub>2</sub> as a dopant. In the course of pulling up the soot rod and converting to transparent glass by baking with the heater 6, a reducing gas such as CO is introduced into the vessel 1 through the gas inlet 7, and a part of the dopant GeO<sub>2</sub> is reduced to GeO and evaporated. The concentration of GeO<sub>2</sub> is controlled by this procedure, and a transparent glass preform having desired refractive index distribution can be manufactured.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開  
 ⑯ 公開特許公報 (A) 昭57-183331

⑤ Int. Cl. <sup>3</sup> C 03 B 37/00 20/00 // G 02 B 5/14	識別記号 7730-4G 7344-4G 7529-2H	序内整理番号 7730-4G 7344-4G 7529-2H	⑬ 公開 昭和57年(1982)11月11日 発明の数 1 審査請求 未請求
--	---------------------------------------	---	--

(全 4 頁)

⑭ 透明ガラス母材の製造方法

⑬ 特 願 昭56-66835  
 ⑭ 出 願 昭56(1981)5月6日  
 ⑭ 発明者 千田和憲  
     茨城県那珂郡東海村大字白方字  
     白根162番地日本電信電話公社  
     茨城電気通信研究所内  
 ⑭ 発明者 京藤倫久  
     横浜市戸塚区田谷町1番地住友  
     電気工業株式会社横浜製作所内  
 ⑭ 発明者 桑原透

横浜市戸塚区田谷町1番地住友  
 電気工業株式会社横浜製作所内

⑭ 発明者 田中豪太郎  
     横浜市戸塚区田谷町1番地住友  
     電気工業株式会社横浜製作所内  
 ⑭ 発明者 渡辺稔  
     横浜市戸塚区田谷町1番地住友  
     電気工業株式会社横浜製作所内  
 ⑬ 出願人 日本電信電話公社  
 ⑭ 出願人 住友電気工業株式会社  
     大阪市東区北浜5丁目15番地  
 ⑭ 代理人 弁理士 光石士郎 外1名

明細書

1. 発明の名称

透明ガラス母材の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 屈折率を増減するドーバントを含有するガラス微粒子集合体を焼結して透明ガラス体を得る方法において、ドーバントを還元するガスを含む雰囲気中で上記微粒子集合体を焼結し、該微粒子集合体からドーバントを還元揮発させて所定の屈折率分布を有する透明ガラス体を製造することを特徴とする透明ガラス母材の製造方法。

(2) 上記還元作用を有するガスとして  $CCl_4$  ,  $CO$  ,  $COCl_2$  などのカーボン系ないしカルボニル系ガスを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の透明ガラス母材の製造方法。

(3) 上記還元作用を有するガスとして、  $H_2$  ,  $NH_3$  ,  $SiH_4$  ,  $GaH_3$  ,  $CH_4$  などの水素化合物ガスを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の透明ガラス母材の製造方法。

(4) 上記焼結雰囲気中に酸素ガスを含み、該酸

素ガスによりドーバントの還元揮発を調整することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の透明ガラス母材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は予めドーバントを含有したガラス微粒子集合体を焼結して透明ガラス化する際、酸化物でドーバントを還元して揮発させドーバントの濃度分布を制御し、焼結工程において所定の屈折率分布を有するガラス母材を造る方法に関する。

光伝送用ガラスファイバの一様としてグレートインデックス型ファイバ (G I 型ファイバ) が知られている。このファイバは屈折率が中心部から周辺部にかけて漸次小さくなるような分布を有する。一般にこのような屈折率分布を有するガラスファイバ母材を造るには微細ガラス微粒子の集合体を形成する際に屈折率を増加又は減少する金属酸化物 (ドーバント) をガラス微粒子と同時に付着させ、この付着量を制御することにより所定の分布を得たり、又は予め多孔質ガラスを形成し、この孔内に上記ドーバントとなる化合物を含む構

液に上記多孔質ガラスを浸漬し、孔内にドーパントを沈積させて屈折率分布を調節する。

ところが、このようにガラス微粒子体又は多孔質ガラス体内に所定の濃度分布を保つようにドーパントを含有させてもこれを高温で焼結し、透明ガラス体とする際にガラス体表面から内部のドーパントが一部逸散して屈折率分布が乱れるという問題がある。即ち第1図中破線で示す放物線分布の屈折率となるようドーパントの含有量を予め調整しても、第1図の実線で示すようにガラス体の表面近くで放物線の両端の分布が乱れ所定の屈折率分布を得ることが出来ないという問題がある。そしてこれを避けるため焼結雰囲気中に不活性ガスを混入するなど各種の手段が施されている。

本発明はむしろドーパントの逸散を利用して屈折率分布を調節するものでありその構成は、屈折率を増減するドーパントを含有するガラス微粒子集合体を焼結して透明ガラス体を得る方法において、ドーパントを還元するガスを含む雰囲気中で上記微粒子集合体を焼結し、該微粒子集合体から

ドーパントを還元揮発させて所定の屈折率分布を有する透明ガラス体を得ることを特徴とする。

以下に本発明を実施例と共に詳細に説明する。

本発明では所定の屈折率分布に応じて予めドーパントをガラス微粒子集合体ないし多孔質ガラス体に含有させる。ガラスの屈折率を高めるドーパントとしては通常屈折率調整用ドーパントとして知られている  $GeO_2$  などの金属酸化物を用いることができる。上記ドーパントを含有するガラス微粒子集合体は内付法、外付法、気相軸付法など各種の製造方法によつて造ることができる。又、多孔質ガラスにはモレキュラーカーフィング法によりドーパントを孔内沈積させガラス体内に含有させることができる。

ここで気相軸付法 (VAD法) を例に本発明を説明すると、第2図に示す製造装置を用いガラス微粒子集合体を製造する。容器1の底部に設けたバーナ4にガラス原料となる  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $H_2O$  の原料ガスを供給すると共に屈折率を高めるドーパントとして  $GeCl_4$  ガスを供給し、長尺加水分解反応に

より  $SiO_2$  のガラス微粒子を生成し、これを容器1の内に置下した支持棒2の下端に付着させこの支持棒2を外部の回転引き上げ装置3により回転しながら引き上げ、棒状のガラス微粒子集合体を成長させる。この場合  $GeCl_4$  ガスも同時に還元され、 $GeO_2$  の酸化物となつてガラス微粒子集合体中に含有される。ここで上記  $GeCl_4$  ガスの供給量を調整し、所定の屈折率分布に対応した  $GeCl_4$  の濃度分布を形成する。

次に該ガラス微粒子集合体5を次第に引き上げてヒータ6の加熱によりこれを焼結して透明ガラス体を形成する。この場合ドーパントを還元する作用を有するガス雰囲気中で焼結を行う。即ちヒータ6の上側に設けたガス供給口7からドーパントの還元ガスを容器内に供給し、容器下部の排気口8から余剰ガスを排出しながら焼結する。この場合金属酸化物のドーパントはこのガスにより還元されガラス表面から揮発する。他方ガラスの生成成分である  $SiO_2$  はドーパントに比べて比較的安全であるためガスによる還元作用の影響は小さく、

更つて還元作用を有するガスの濃度および混合時間、焼結温度等を適宜制御することによりドーパントの揮発量を調整することができ、これに基づき所定の屈折率分布を形成できる。

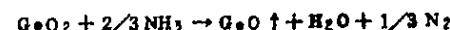
例えば上記ドーパントとして  $GeO_2$  を含有する  $SiO_2$  ガラス微粒子集合体の場合、COガスを含む雰囲気中で焼結を行なうと次のように  $GeO_2$  と CO がそれぞれ  $GeO$  と  $CO_2$  になり、700°C以上 の温度範囲で  $GeO$  が容易にガラス体から揮発する。



又  $Cl_2$  ガスを含む雰囲気中で焼結すると次のように  $GeO_2$  が分解して塩化物となりガラス体から揮発する。



同様に水素化合物、例えばアンモニアガス  $NH_3$  雰囲気中で焼結すると次のように  $GeO_2$  が分解して  $GeO$  となり揮発する。



一方、上記還元ガス中に酸素  $O_2$  を添加すれば、

不活性ガスと還元ガスとの混合ガス雰囲気において酸素O<sub>2</sub>が還元ガスの還元作用を緩和し、ドーベントの揮発が抑制される。

以上のように還元ガスの供給量等を制御することにより予め所定の屈折率分布に対応して含有するドーベントの濃度を焼結時に調整し、例えば第3図に示すように正確な放物線に従つた濃度分布を形成することができる。

次に本発明の実施例を示す。

＜実施例1＞

第2図に示す装置を用いSiO<sub>2</sub>を主成分とし、GeO<sub>2</sub>を主なドーベントとしたガラス微粒子集合体を形成した。これを容器内で引き上げて焼結する際、ガス供給口7からH<sub>2</sub>を10L/分を供給すると共にCOを0.1L/分を供給し、ヒータ8により容器上部を約1600℃に加熱して透明ガラス体を形成した。該透明ガラス体の屈折率分布は第3図に示すように正確な放物線に従つた分布を有していた。尚比較のため同様の条件でガラス微粒子集合体を形成した後、COガスを添加せず、H<sub>2</sub>

10L/分を供給して焼結したところ第1回実験で示す屈折率分布の透明ガラス体が得られた。

＜実施例2＞

上記実施例1においてCOの替りにCCl<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>との混合ガスCCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>をそれぞれ0.1L/分、0.5L/分、1.0L/分の割合で供給し、その他は実施例1と同一の条件で透明ガラス体を製造した。得られた透明ガラス体の屈折率分布を第4図に示す。第4図中、(a)は0.1L/分、(b)は0.5L/分、(c)は1.0L/分の割合で還元ガスを供給した場合である。このように還元ガスの供給量の相違により屈折率分布を制御できることが判る。

4. 図面の簡単な説明

第1図は従来の屈折率分布を示すグラフ、第2図は本発明の実施に用いる装置構成の一例を示す概略図、第3図は本発明により製造した透明ガラス体の屈折率分布を示すグラフ、第4図は本発明において還元ガスの供給量を変えた場合の屈折率分布の変化を示す説明図。

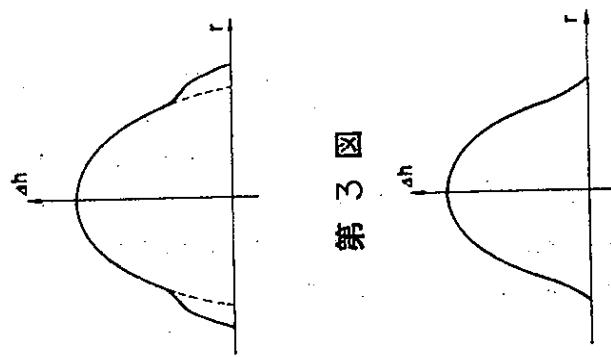
図面中、1は容器、2は支持棒、3は回転引き

上げ装置、4はバーナ、5はガラス微粒子集合体、6はヒータ、7はガス供給口、8は排気口である。

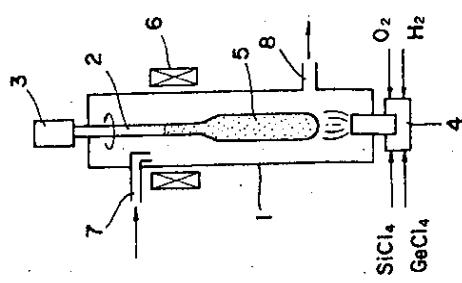
特許出願人 日本電信電話公社(他1名)

代理人弁理士 光石士郎(他1名)

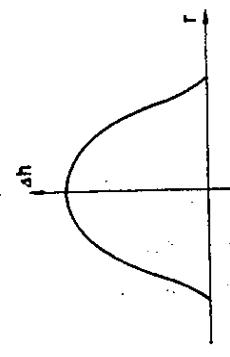
第 1 図



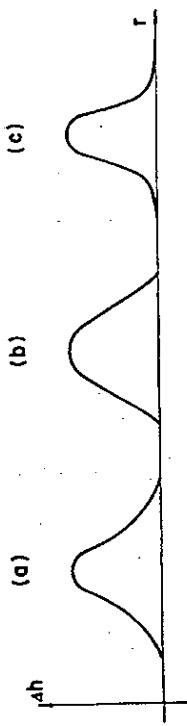
第 2 図



第 3 図



第 4 図



—216—